ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

RECHERCHES

SUR

LES DÉRIVÉS AMMONIACAUX

DES

CHLORURES PHOSPHOPLATINEUX ET PHOSPHOPLATINIQUE

THÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Le 13 Mai 1876

PAR GEORGES QUESNEVILLE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES DE LA FACULTÉ DE PARIS

Pour obtenir le titre de Pharmacien de première classe.

PARIS

TYPOGRAPHIE DE Vᵉˢ RENOU, MAULDE ET COCK

144, RUE DE RIVOLI, 144

1876

Hommage très respectueux de l'auteur

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

RECHERCHES

SUR

LES DÉRIVÉS AMMONIACAUX

DES

CHLORURES PHOSPHOPLATINEUX ET PHOSPHOPLATINIQUE

THÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Le 13 Mai 1876

PAR GEORGES QUESNEVILLE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES DE LA FACULTÉ DE PARIS

Pour obtenir le titre de Pharmacien de première classe.

PARIS

TYPOGRAPHIE DE Vᵉˢ RENOU, MAULDE ET COCK

144, RUE DE RIVOLI, 144

1876

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATEURS

MM. Chatin, directeur;
Bussy, directeur honoraire;
Berthelot, professeur titulaire;
Planchon, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. Caventou.

PROFESSEURS

MM. CHATIN.............	Botanique.
BERTHELOT..........	Chimie organique.
A. MILNE-EDWARDS.	Zoologie.
BUIGNET.............	Physique.
CHEVALLIER.........	Pharmacie galénique.
PLANCHON...........	Histoire naturelle des médicaments.
BOUIS................	Toxicologie.
BAUDRIMONT.........	Pharmacie chimique.
RICHE................	Chimie inorganique.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. J. Regnauld,
Baillon.

AGRÉGÉS

MM. Bourgoin.
Jungfleisch.
Le Roux.

MM. Marchand.
Bouchardat.
J. Chatin.

Nota. — *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

PRÉPARATIONS

I. Potasse caustique à la chaux.
II. Foie de soufre.
III. Bichlorure de mercure.
IV. Éther acétique.
V. Teinture de mars tartarisée.
VI. Sirop d'orgeat.
VII. Extrait de petite centaurée.
VIII. Baume du commandeur.
IX. Baume Nerval.
X. Papier épispastique.

ACTION DE L'AMMONIAQUE ET DES AMMONIAQUES COMPOSÉES

SUR LES

CHLORURES PHOSPHOPLATINEUX ET PHOSPHOPLATINIQUE



Les noms de *chlorure phosphoplatineux* et *phosphoplatinique* ont été donnés par M. Schützenberger aux composés :

$$PhCl^3PtCl^2 \quad \text{et} \quad (PhCl^3)^2PtCl^2.$$

M. E. Baudrimont ayant le premier fait réagir la mousse de platine sur le perchlorure de phosphore, obtint une masse brun rougeâtre qui, traitée par l'eau, lui sembla se décomposer en perchlorure de platine et en acide phosphorique. L'étude de ce produit, reprise par M. Schützenberger, l'amena à considérer le nouveau corps non pas comme une combinaison de perchlorure de phosphore et de tétrachlorure de platine, mais comme un radical complexe, dans lequel plusieurs atomes de chlore pouvaient être remplacés par des radicaux monoatomiques, sans que la constitution de la molécule en fût modifiée.

M. Schützenberger étudia spécialement l'action de l'eau et des alcools monoatomiques. Dans ce premier ordre d'expériences, 3 molécules d'eau H.OH, ou d'un alcool quelconque R'.OH (R' désignant un radical alcoolique, méthyle, éthyle, etc.), entraient seules en réaction avec le chlorure phosphoplatineux. Le nombre des molécules était de 6 dans le cas du chlorure phosphoplatinique. Dans les deux cas, il y avait dégagement d'acide chlorhydrique et substitution des groupes OH, OR' à 3 ou 6 de chlore. Les composés ainsi obtenus, parfaitement cristallisés, étaient des produits bien définis, auxquels la potasse pouvait enfin enlever les deux derniers atomes de chlore, par substitution de $(OH)^2$ à Cl^2. Il était alors évident que dans les molécules complexes $PhCl^5Pt$ et Ph^2Cl^8Pt, les atomes de chlore devaient être dans chacune diversement groupés.

En se reportant aux combinaisons du protochlorure de platine et de l'oxyde de carbone, il devient facile d'interpréter les composés nouveaux $PhCl^5Pt$ et Ph^2Cl^8Pt. On sait que M. Schützenberger, entre autres produits obtenus en dirigeant un mélange de chlore et d'oxyde de carbone sur l'éponge de platine, a séparé les deux corps :

$$COPtCl^2 \quad \text{et} \quad C^2O^2PtCl^2.$$

Si donc on admettait que le protochlorure de phosphore diatomique, comme l'oxyde de

carbone CO'', peut s'unir à $PtCl^2$ en une ou deux proportions, on pouvait représenter, au point de vue atomique, les deux nouveaux composés par :

$$PhCl^3PtCl^2 \quad \text{et} \quad Ph^2Cl^6PtCl^2;$$

et, dans ces nouvelles formules les atomes de chlore sont précisément groupés comme l'indiquent les expériences et ainsi que l'exige la théorie.

Les dérivés de l'ammoniaque et des ammoniaques composées auxquels nous sommes parvenus et que nous exposons ici viennent confirmer de nouveau cette interprétation donnée par M. Schützenberger. Nous croyons devoir rappeler, en peu de mots, la préparation du chlorure phosphoplatineux et celle du chlorure phosphoplatinique.

Chlorure phosphoplatineux $PhCl^3PtCl^2$

On introduit dans un ballon à long col de la mousse desséchée dans un courant d'air chaud et du perchlorure de phosphore bien purgé de protochlorure et d'oxychlorure au moyen d'un courant d'air sec à la température de 110 degrés. Le mélange est fait dans les rapports de 197 parties de platine et de 208.5 parties de chlorure de phosphore.

Le ballon est chauffé au bain de sable, à une température voisine de 250 degrés. La réaction s'établit rapidement, avec production d'un corps brun rougeâtre, qui fond en un liquide oléagineux ne mouillant pas les parois du ballon.

Lorsque l'on opère avec de la mousse de platine parfaitement pure, provenant de la calcination du chlorure double de platine et d'ammonium, tout le platine est attaqué et il n'en reste pas la plus petite proportion. La combinaison se fait d'autant plus vite quo la mousse est plus légère. Le chlorure phosphoplatineux est soluble dans la benzine cristallisable.

Chlorure phosphoplatinique $(PhCl^3)^2PtCl^2$

On obtient facilement ce produit en dissolvant à chaud le chlorure phosphoplatineux dans un excès de protochlorure de phosphore. La solution jaune clair laisse déposer par refroidissement de beaux cristaux. Le liquide surnageant, concentré par distillation, peut fournir une seconde cristallisation.

Les cristaux jaunes sont débarrassés par décantation du chlorure de phosphore qui les baigne, lavés avec un peu de benzine, et desséchés dans un courant d'air chaud à 100 degrés. Le chlorure phosphoplatinique est soluble dans la benzine. Tels sont les deux chlorures sur lesquels nous avons fait réagir, en solution benzinique, l'ammoniaque, la méthylamine, l'éthylamine, l'aniline et la toluidine.

Dosage des éléments.

Quelques lignes suffiront à indiquer la marche suivie dans la détermination du platine, du chlore, de l'azote, du phosphore, du carbone et de l'hydrogène.

Le platine a toujours été dosé à l'état métallique par la calcination d'un poids donné de matière.

Pour déterminer le phosphore, la substance était intimement mélangée à 4 parties de carbonate de soude et 1 partie de chlorate de potasse, puis le tout calciné avec précaution. La masse dissoute dans l'eau acidulée (ClH), sursaturée par l'ammoniaque, laisse précipiter par le sulfate de magnésie le phosphate à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. On pèse le pyrophosphate de magnésie.

Le chlore, le carbone, l'hydrogène et l'azote ont été dosés d'après les méthodes ordinaires.

Il peut ne pas être inutile d'indiquer qu'il nous est arrivé, comme vérification d'éléments déjà connus, de déterminer d'un seul coup le chlore et le phosphore. Il nous a suffi d'appliquer la méthode de Carius pour la recherche du chlore dans les composés organiques.

En chauffant en tube scellé à 130 degrés un mélange de matière, d'acide nitrique et de nitrate d'argent, on a obtenu le platine à l'état de nitrate de platine, et le phosphore à l'état de phosphate d'argent soluble dans l'acide nitrique. Le chlorure d'argent, après une ébullition prolongée dans une quantité suffisante d'eau, était recueilli et pesé.

Pour obtenir le phosphore, on précipitait tout l'argent de la liqueur par un léger excès d'acide chlorhydrique. Après séparation du précipité et neutralisation par l'ammoniaque, l'acide phosphorique était facilement dosé à l'état de pyrophosphate de magnésie.

Rien n'empêchait de déterminer encore le platine dans le liquide restant. On aurait eu ainsi trois éléments à la fois.

Quoique cette méthode nous eût donné des nombres très-exacts pour le chlore et le phosphore, nous avons renoncé à l'employer.

On sait, en effet, que le chlorure d'argent imprégné de nitrate de platine est difficilement débarrassé de ce dernier sel, même par des lavages prolongés.

Mais, sauf ce cas particulier, on pourra toujours, avantageusement, appliquer cette méthode au dosage simultané du chlore et du phosphore dans les composés organiques.

I

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LE CHLORURE PHOSPHOPLATINEUX

On fait dissoudre 10 grammes de chlorure phosphoplatineux dans de la benzine anhydre et l'on fait passer dans la solution un courant de gaz ammoniac parfaitement desséché.

Pour être fixé sur la nature de la réaction, reportons-nous à la préparation des éthers phosphoplatineux. Dans la réaction de l'alcool éthylique sur le chlorure phosphoplatineux, on a :

$$PhCl^3PtCl^2 + 3C^2H^5.OH = Ph(C^2H^5O)^3PtCl^2 + 3HCl.$$

Il est donc probable que la réaction de l'ammoniaque sur le chlorure phosphoplatineux pourra s'exprimer par une équation parallèle :

$$PhCl^3PtCl^2 + 3AzH^3 = Ph(AzH^2)^3PtCl^2 + 3HCl. \qquad (1)$$

Il reste à savoir si un excès d'ammoniaque, absorbée avec une certaine élévation de température, ne peut réagir sur les 2 atomes restant, de manière que l'on ait :

$$Ph(AzH^2)^3PtCl^2 + 2AzH^3 = Ph(AzH^2)^3PtAz^2H^4 2HCl.$$

Dans ce cas, l'on aurait pour l'expression totale du nouveau composé :

$$PhCl^3PtCl^2 + 8AzH^3 = Ph(AzH^2)^3PtAz^2H^4 2HCl + 3AzH^4Cl. \qquad (2)$$

Les formules (1) et (2) exprimeront donc toutes les phases du phénomène.

S'il avait été possible de fournir une quantité de gaz ammoniac strictement nécessaire pour neutraliser les 3HCl de (1), la réaction se passant d'après (1), il aurait été permis de voir si le composé obtenu ne répondait pas à la formule :

$$Ph(AzH^2)^3PtCl^2 + 3AzH^4Cl.$$

Mais revenons à la préparation du dérivé ammoniacal. Dès que le gaz ammoniac arrive dans la solution benzinique, il se précipite une masse blanchâtre; en même temps l'on observe une élévation de température. On continue le dégagement de l'alcali jusqu'à saturation complète de la liqueur. Le précipité est alors recueilli dans un linge et comprimé, puis placé au-dessus d'acide sulfurique sous le vide de la machine pneumatique, jusqu'à ce que toute trace de benzine ait disparu.

Le produit, soumis tel quel à l'analyse, a donné les nombres suivants :

Dosage du platine. — Pris matière............. $0^{gr}.202$
Trouvé platine.......... $0^{gr}.075$

d'où Pt = 37.2 pour 100.

Dosage du chlore. — Pris matière............. $0^{gr}.370$
Trouvé AgCl............ $0^{gr}.482$

ce qui donne chlore $0^{gr}.119$, d'où Cl = 32.2.

Combustion. — Pris matière.................. $0^{gr}.244$
Trouvé H^2O................ $0^{gr}.110$

ce qui donne hydrogène $0^{gr}.0122$, d'où H = 5.0.

Dosage d'ammoniaque. — Pris matière......... $0^{gr}.4075$
Trouvé............. 25^{cc} SO^3

à l'équivalent, neutralisés par 19 centimètres cubes NaO à l'équivalent; donc ammoniaque $0^{gr}.107$, ce qui donne azote $0^{gr}.084$, d'où Az = 20.6.

Dosage du phosphore. — Pris matière.......... $0^{gr}.364$
Trouvé pyrophosphate. $0^{gr}.071$

ce qui donne phosphore $0^{gr}.0196$, d'où Ph = 5.4.

En se plaçant dans les mêmes conditions et préparant une nouvelle quantité de matière, celle-ci, soumise à l'analyse, a donné des nombres très-voisins des précédents, ce qui nous est une certitude que nous obtenons un composé bien défini. On a, dans ce dernier cas :

Dosage du platine. — Pris matière............ $0^{gr}.312$
Trouvé platine.......... $0^{gr}.115$

d'où Pt = 36.8.

Dosage du chlore. — Pris matière............. $0^{gr}.436$
Trouvé AgCl............ $0^{gr}.573$

ce qui donne chlore $0^{gr}.1417$, d'où Cl = 32.5.

Dosage d'azote. — Pris matière................. $0^{gr}.108$
Azote dégagé............... $34^{cc}5$

à 19 degrés et H = 755 millimètres, savoir : $31^{cc}.34$ à 0 degré et 760 millimètres, ce qui donne azote $0^{gr}.039$, d'où Az = 19.88.

Si nous comparons ces nombres à ceux que l'on peut calculer par la formule :

$$Ph(AzH^2)^3PtAz^2H^4\,2HCl + 3AzH^4Cl,$$

on voit, d'après l'accord très-satisfaisant des résultats, que la réaction s'est effectivement passée comme nous l'avions admis d'après les relations (1) et (2). On a, en effet :

	I	II	Calculé.
Pt............	37.2	36.8	36.4
Cl............	32.2	32.5	32.7
Az............	20.6	10.9	20.6
H............	5.0	....	4.4
Ph............	5.4	....	5.7

Le composé $Ph(AzH^2)^3PtAz^2H^42HCl$ étant un dichlorhydrate doit être soluble dans l'eau, et par conséquent difficile à séparer du chlorhydrate d'ammoniaque qui l'accompagne. Le mélange de ces deux corps, en effet, est insoluble dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther, insoluble dans la benzine, très-soluble dans l'eau.

On ne saurait même essayer, en se basant sur des différences de solubilité, de diminuer la proportion du sel ammoniac par rapport au dichlorhydrate, car il y a décomposition sensible par la concentration au bain-marie.

Il semble, du reste, que cette difficulté soit inhérente à ce genre de corps.

Gerhardt, en faisant réagir l'ammoniaque sur le perchlorure de phosphore, voulut préparer la chlorophosphamine, la réaction complète étant :

$$\underbrace{PhCl^3(AzH^2)^2}_{\text{Chlorophosphamine.}} + AzH^4Cl + Ph^3Cl^3Az^3,$$

Gladstone put séparer par l'éther $Ph^3Cl^3Az^3$; mais, non plus que Gerhardt, il ne parvint à enlever le sel ammoniac à la chlorophosphamine.

Il ne serait pas impossible, d'après cela, que dans ce dernier composé, aussi bien que dans celui que nous avons préparé, le sel ammoniac s'y trouvât, non pas à l'état de mélange, mais de véritable combinaison. Reprenons, en effet, par l'eau le produit de la réaction de l'ammoniaque sur le chlorure phosphoplatineux. En concentrant sous le vide de la machine pneumatique, on obtient des paillettes cristallines. Celles-ci, examinées au microscope, paraissent bien uniformes et ne laissent pas apercevoir de cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque. Parfaitement desséchées et soumises à l'analyse, elles accusent 7 molécules d'eau que l'on doit regarder comme eau de constitution, car si l'on prend matière 0,442, on a perte de poids 0,004, savoir 1 pour 100 après dessiccation dans une étuve à 105 degrés.

Voici les analyses de ce dernier composé :

Dosage du platine. — Pris matière............ 0gr.3275
Trouvé platine.......... 0gr.097
d'où Pt = 29.6 pour 100.

Dosage du chlore. — Pris matière............ 0gr.534
Trouvé Ag Cl............ 0gr.588
ce qui donne chlore 0gr.145, d'où Cl = 27.2.

1er *Dosage de l'hydrogène.* — Pris matière...... 0gr.263
Trouvé H^2O...... 0gr.1385
ce qui donne hydrogène 0gr.015, d'où H = 5.8.

2e *Dosage de l'hydrogène.* — Pris matière...... 0gr.520
Trouvé H^2O...... 0gr.247
ce qui donne hydrogène 0gr.027, d'où H = 5.2.

1er *Dosage d'azote.* — Pris matière............ 0gr.428
Azote dégagé........... 63cc.3
à 20 degrés et H = 762.5, ce qui donne Az = 16.7.

2° *Dosage d'azote.* — Pris matière............ $0^{gr}.303$
Azote dégagé............ $43^{cc}.6$
à 17 degrés et H = 762, ce qui donne Az = 16.6.

Il est facile de voir qu'à Pt^1 correspondent Cl^5 et Az^8, comme dans le composé anhydre précédent. C'est donc le même corps plus de l'eau, comme on le peut vérifier en comparant les nombres fournis par l'analyse à ceux que l'on calcule par la formule :

$$Ph(AzH^2)^3PtAz^2H^4 2HCl . 3AzH^4Cl + 7H^2O.$$

	I	II	Calculé.
Pt............	29.6	....	29.5
Cl............	27.2	....	26.5
Az............	16.7	16.6	16.7
H............	5.8	5.2	5.2
Ph............	....	....	4.6
			82.5

Comparaison du composé $Ph(AzH^2)^3PtAz^2H^4 2HCl + 3AzH^4Cl$ au dérivé ammoniacal de l'éther éthylphosphoplatineux.

Reportons-nous à la préparation de ce dérivé ammoniacal. On l'obtient en dirigeant un courant de gaz ammoniac dans une solution d'éther phosphoplatineux dans la benzine. L'ammoniaque est absorbée avec une élévation très-sensible de température, et, au bout de peu de temps, le liquide se prend en une masse cristalline, blanche, que l'on exprime et que l'on débarrasse de benzine dans un courant d'air sec et chaud, ou dans le vide.

Ce composé, qui est soluble dans l'eau, analysé, conduit à la formule donnée par M. Schutzenberger :

$$Ph(C^2H^5O)^3PtAz^2H^4 . 2HCl.$$

On voit que la préparation de ce corps est exactement la même que celle que nous avons suivie pour obtenir le dérivé ammoniacal du chlorure phosphoplatineux. Si l'on remarque que, dans ce dernier cas, 3 atomes de chlore entrent de plus en réaction que dans l'éther phosphoplatineux, il en résultera que $3AzH^4Cl$ se trouveront aussi en plus dans le composé final.

Par conséquent, si nous retranchons $3AzH^4Cl$, correspondant à Cl^3, du composé :

$$Ph(AzH^2)^3PtAz^2H^4 . 2HCl + 3AzH^4Cl,$$

nous devons aboutir à un corps ayant exactement la même constitution que le dérivé ammoniacal de l'éther phosphoplatineux, et dans lequel $(AzH^2)^3$ remplacent $(C^2H^5O)^3$, c'est-à-dire au composé :

$$Ph(AzH^2)^3PtAz^2H^4 . 2HCl.$$

Ce corps est le dichlorhydrate de la diamine :

$$Az^2H^4 . Ph(AzH^2)^3Pt,$$

de même que le dérivé ammoniacal :

$$Ph(C^2H^5O)^3PtAz^2H^6 . 2HCl,$$

est le dichlorhydrate d'une diamine correspondant à la formule :

$$Az^2H^6 . Ph(C^2H^5O)^3Pt.$$

On voit la concordance parfaite des résultats obtenus. Ainsi, que l'on traite directement le chlorure phosphoplatineux par l'ammoniaque; ou que, passant d'abord par les éthers de ce ce chlorure, on fasse réagir ensuite cet alcali, dans les deux cas on arrive à des corps présentant la même constitution moléculaire. Et cette analogie déjà frappante deviendra encore plus évidente lorsque nous rechercherons l'action des ammoniaques composées de la série aromatique.

Dans la réaction de ces dernières sur les chlorures phosphoplatineux et phosphoplatinique, nous retrouverons la différence fondamentale que l'on observe, et que nous aurons soin d'indiquer, entre les dérivés des éthers phosphoplatineux obtenus avec l'ammoniaque et ceux auxquels on arrive avec l'aniline ou la toluidine.

ACTION DE LA TOLUIDINE SUR LE CHLORURE PHOSPHOPLATINEUX

En faisant réagir le gaz ammoniac sur ce chlorure, nous avons obtenu un composé dans lequel nous retrouvions la présence du dichlorate d'une diamine.

Si l'on veut obtenir un composé défini, on est obligé de faire arriver un excès d'ammoniaque. Il ne serait pas possible, par exemple, de fournir une quantité de gaz justement telle que l'on pourrait arriver, non plus au dichlorhydrate d'une diamine, mais au monochlorhydrate de la monamine :

$$AzH^2 . Ph(AzH^2)^3PtCl.$$

Dans la réaction de la toluidine sur le chlorure phosphoplatineux, on peut éviter un excès d'alcaloïde et toute élévation de température.

De plus, l'étude des éthers phosphoplatineux avait déjà montré à M. Schutzenberger que dans les composés :

$$Ph(R'O)^3PtCl^2,$$

des 2 atomes de chlore l'un était beaucoup plus fixe que le second.

Ainsi l'éther éthylphosphoplatineux en solution alcoolique fait double décomposition avec le nitrate d'argent. Mais ici un atome de chlore se précipite immédiatement sous forme de chlorure d'argent, tandis que la séparation du second atome se fait plus lentement et pendant la concentration du liquide.

Lorsque l'on met en présence de l'eau le composé :

$$Ph(C^2H^5O)^3.CO.PtCl^2,$$

obtenu en dissolvant l'éther éthylphosphoplatineux dans l'éther anhydre, et faisant passer un courant d'oxyde de carbone dans cette solution, il y a décomposition lente. On obtient de l'acide carbonique, de l'acide chlorhydrique. Mais ici encore un seul atome de chlore se dégage, puisque le résidu correspond à la formule :

$$PhH(C^2H^5O)^3PtCl.$$

Ces exemples, par lesquels la fixité de 1 atome de chlore est nettement démontrée, nous faisaient espérer de pouvoir obtenir un composé dans lequel un atome de chlore n'aurait subi aucune réaction.

Dans cet ordre d'idées, on a disssous à chaud 13 grammes de chlorure phosphoplatineux dans de la benzine cristallisable. On y ajoute peu à peu 20 grammes de toluidine également en solution dans une assez grande quantité de benzine. Ces quantités correspondent à 6 molécules d'alcaloïde pour 1 molécule de chlorure phosphoplatineux. Il se précipite du chlorhydrate de toluidine et le composé platinique reste en solution. On évapore la benzine à siccité au bain-marie et le produit brut est soumis à l'analyse. D'après ce mode de séparation de la benzine, on conçoit que, par une évaporation prolongée, le composé analysé ait pu subir un commencement de décomposition. Très-faible, il est vrai, elle est suffisante pour que les nombres ne soient pas tout à fait concordants avec ceux calculés par la formule que nous adoptons, et dont nous démontrons ensuite l'exactitude.

Voici les analyses :

Dosage du platine. — Pris matière............. 0gr.3495
Trouvé platine........... 0gr.092
d'où Pt = 26.3 pour 100.

Dosage du chlore. — Pris matière.............. 0gr.2825
Trouvé AgCl............. 0gr.143
ce qui donne chlore 0gr.0354, d'où Cl = 12.5.

Dosage du phosphore. — Pris matière.......... 0gr.2825
Trouvé pyrophosphate. 0gr.0495
ce qui donne phosphore 0gr.0314, d'où Ph = 4.4.

1re *combustion.* — Pris matière................ 0gr.3735
Trouvé CO^2................ 0gr.5755
et H^2O........ 0.164, ce qui donne :
Carbone.......... 0gr.1569, d'où C = 42.0
Hydrogène....... 0gr.0164, — H = 4.7

2e *combustion.* — Pris matière................. 0gr.2875
Trouvé CO^2................ 0gr.4495
et H^2O....... 0.126, ce qui donne :
Carbone......... 0gr.1226, d'où C = 42.6
Hydrogène....... 0gr.0139, — H = 4.8

Le même composé préparé une seconde fois comme il est dit plus haut, et analysé, a donné les nombres suivants :

1er Dosage du platine. — Pris matière......... $0^{gr}.1625$
Trouvé platine....... $0^{gr}.045$
d'où Pt = 27.6.

2e Dosage du platine. — Pris matière......... $0^{gr}.103$
Trouvé platine....... $0^{gr}.028$
d'où Pt = 27.1.

Dosage du chlore. — Pris matière............ $0^{gr}.226$
Trouvé AgCl........... $0^{gr}.1155$
ce qui donne chlore $0^{gr}.02857$, d'où Cl = 12.6.

Combustion. — Pris matière.................. $0^{gr}.4205$
Trouvé H^2O.................. $0^{gr}.185$
ce qui donne hydrogène $0^{gr}.0205$, d'où H = 4.77.

Dosage d'azote. — Pris matière............... $0^{gr}.1755$
Azote dégagé............... $11^{cc}.75$
à 20 degrés et H = 751 millimètres, ce qui donne azote $0^{gr}.0120$, d'où Az = 7.3.

D'après ces analyses, on voit immédiatement que ce composé renferme pour 1 atome de platine Pt^1, 3 atomes de chlore Cl^3.

Quelle peut donc être la formule de constitution?

La toluidine doit évidemment commencer par réagir sur le chlorure phosphoplatineux comme l'ammoniaque elle-même, d'après l'équation :

$$PhCl^3PtCl^2 + 3\,AzH^9C^7 = Ph(AzH^8C^7)^3PtCl^2 + 3\,HCl. \qquad (3)$$

Ce n'est que sur le résidu $Ph(AzH^8C^7)^3PtCl^2$ que la toluidine agira peut-être d'une autre manière que l'ammoniaque.

Puisque nous obtenons 3 Cl pour Pt^1, il est évident que nous n'avons pas un dichlorhydrate d'une diamine, comme dans le cas du dérivé ammoniacal. Le composé ne prend donc pas naissance d'après la relation :

$$PhCl^3PtCl^2 + 6\,AzH^9C^7 = 2\,HCl\,.\,A^2(H^8C^7)^4Ph(AzH^8C^7)^3Pt + HCl\,AzH^9C^7 + 2\,HCl.$$

Nous n'avons pas non plus le monochlorhydrate de la monamine que nous espérions obtenir, d'après la formule :

$$PhCl^3PtCl^2 + 6\,AzH^9C^7 = HCl\,.\,AzH^8C^7Ph(AzH^8C^7)^3PtCl + 2\,HCl\,AzH^8C^7 + HCl.$$

puisque nous n'obtenons encore que 2 Cl pour Pt^1.

La seule hypothèse plausible sera celle-ci en dernier lieu. Il suffit d'admettre qu'une molécule de toluidine $(AzH^9C^7)''$, jouant le rôle de radical diatomique, s'est fixée dans la molécule $Ph(AzH^8C^7)^3\,.\,PtCl^2$, absolument comme l'oxyde de carbone CO'' et l'éthylène $(C^2H^4)''$ se fixent sur les éthers phosphoplatineux pour donner :

$$Ph(C^2H^5O)^3\,.\,CO\,.\,PtCl^2 \quad \text{et} \quad Ph(C^2H^5O)^3\,.\,C^2H^4\,.\,PtCl^2.$$

Dans cette hypothèse, on aurait alors le composé :

$$\mathrm{Ph(AzH^8C^7)^3 — AzH^9C^7 — PtCl^2}$$

capable de se conduire comme un corps saturé, ou comme un radical diatomique :

$$\mathrm{Ph(AzH^8C^7)^3 — AzH^9C^7 — PtCl^2}$$

Dans ce cas, il se combinera à une molécule d'acide chlorhydrique pour donner le monochlorhydrate :

$$\mathrm{HCl.\left(Ph(AzH^8C^7)^3 . AzH^9C^7 . PtCl^2\right)''}$$

composé qui pour $\mathrm{Pt^1}$ renferme $\mathrm{Cl^3}$, la toluidine ayant dans ce dernier cas introduit avec elle la fonction d'amine. La réaction serait donc :

$$\mathrm{PhCl^3PtCl^2 + 6\,AzH^9C^7 = HCl.\left(Ph(AzH^8C^7)^3 . AzH^9C^7 . PtCl^2\right)'' + 2\,HClAzH^9C^7.}$$

On voit que, d'après cette relation, il suffit d'admettre qu'il se sépare du chlorhydrate de toluidine, ce qui a lieu en effet; tandis que l'on n'a pas constaté la présence d'acide chlorhydrique libre, comme l'exigeraient les autres équations. En comparant aux nombres donnés par l'analyse ceux que l'on peut calculer par la formule :

$$\mathrm{HCl.\left(Ph(AzH^8C^7)^3 . AzH^9C^7 . PtCl^2\right)''}$$

on trouve l'accord le plus satisfaisant, surtout si l'on tient compte des observations que nous avons présentées au sujet de la préparation de ce produit.

On a en effet :

	I	II	III	IV	Calculé.
Pt	26.3	...	27.6	27.1	25.9
Ph	4.4	....	....	....	4.0
Cl	12.5	....	....	12.6	14.0
C	42.6	42.0	....	....	44.2
H	4.8	4.7	....	4.8	4.4
Az	....	....	....	7.3	7.3

Il suffit d'admettre que par l'évaporation à siccité au bain-marie il y ait eu un commencement de décomposition, par suite perte de HCl et de carbone, pour expliquer l'accroissement de la proportion de platine correspondant à la diminution simultanée du chlore et du carbone.

Comparaison du composé $\mathrm{HCl\left(Ph(AzH^8C^7)^3 . AzH^9C^7 . PtCl^2\right)''}$ au dérivé toluique de l'éther éthylphosphoplatineux.

On obtient ce dérivé toluique en chauffant une solution alcoolique d'éther éthylphosphoplatineux avec un excès de toluidine cristallisée. Au bout de quelques instants la réaction est terminée et la coloration jaune du liquide a disparu. Par le refroidissement, et après concen-

tration, on trouve un abondant dépôt cristallin, que l'on débarrasse de l'excès de toluidine par un lavage à l'eau chargée d'acide chlorhydrique. Séché à 100 degrés et analysé, il donne des nombres qui conduisent à la formule indiquée par M. Schützenberger :

$$Ph(C^2H^5O)^3C^7H^9Az \,.\, PtCl^2. \qquad (4)$$

Si, comme nous l'avons admis dans le chapitre précédent, la première phase de la réaction de la toluidine peut être représentée par la relation (3), il est bien clair qu'une molécule d'alcaloïde restant se conduira en présence de $Ph(AzH^8C^7)^3PtCl^2$, comme elle le ferait avec le composé analogue $Ph(C^2H^5O)^3PtCl^2$, et donnera le dérivé :

$$Ph(AzH^8C^7)^3 \,.\, C^7H^9Az \,.\, PtCl^2 \qquad (5)$$

correspondant au dérivé (4). En réalité nous obtenons le chlorhydrate de (5). Mais si nous remarquons, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, qu'en présence de l'eau ce chlorhydrate se scinde en HCl et (5), il est évident que M. Schützenberger ayant fait intervenir l'eau dans l'obtention de son composé ne devait pas aboutir au chlorhydrate, mais au composé lui-même.

Ainsi, que l'on fasse réagir directement la toluidine sur le chlorure phosphoplatineux ou sur un des éthers de ce dernier, on arrive toujours à des composés semblables.

Avec la toluidine et l'éther éthylphosphoplatineux, M. Schützenberger avait obtenu le composé ;

$$Ph(C^2H^5O)^3AzH^9C^7 \,.\, PtCl^2,$$

qui est loin d'avoir la constitution du dérivé ammoniacal :

$$Ph(C^2H^5O)^3PtAz^2H^4 2\,HCl,$$

résultant de la réaction de l'ammoniaque et de l'éther éthylphosphoplatineux.

Avec le même alcaloïde précédent et le chlorure phosphoplatineux nous retrouvons aussi un produit :

$$\left(Ph(AzH^8C^7)^3 \,.\, AzH^9C^7 \,.\, PtCl^2\right)'' HCl,$$

qui ne ressemble plus du tout à celui :

$$Ph(AzH^2)^3PtAz^2H^4 2\,HCl + 3\,AzH^4Cl,$$

auquel nous sommes arrivés avec l'ammoniaque.

Et cette même différence nous l'observerons encore avec l'aniline.

Action de l'eau sur le composé $HCl\left(Ph(AzH^8C^7)^3 . AzH^9C^7 . PtCl^2\right)''$

On fait dissoudre à chaud ce corps dans de l'alcool à 36 degrés, puis on ajoute de l'eau en excès. Il se forme un précipité abondant, floconneux, en même temps que les eaux de lavage donnent par le nitrate d'argent du chlorure d'argent.

Une première analyse de ce produit, ainsi précipité et lavé à l'eau froide, nous donne pour le chlore des nombres compris entre Cl^1 et Cl^3, le platine étant supposé égal à Pt^1.

Faut-il admettre que le chlorhydrate précédent, en présence de l'eau, se décompose en ses éléments d'après l'équation :

$$HCl\left(Ph(AzH^8C^7)^3 . AzH^9C^7 . PtCl^2\right)'' = HCl + Ph(AzH^8C^7)^3 . AzH^9C^7 . PtCl^2 ?$$

Nous avons tout lieu de le croire, si nous remarquons que le dérivé :

$$Ph(AzH^8C^7)^3 . AzH^9C^7 . PtCl^2$$

peut jouer le rôle de radical diatomique ou de corps saturé, et qu'il correspond précisément au composé de M. Schützenberger :

$$Ph(C^2H^5O)^3 . AzH^9C^7 . PtCl^2.$$

Quoi qu'il en soit, le précipité floconneux, repris par l'eau, est soumis à une ébullition prolongée, puis redissous dans l'alcool, précipité de nouveau et lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne troublent plus une solution de nitrate d'argent. Parfaitement séché sous le vide de la machine pneumatique, le produit analysé a donné les nombres suivants :

Dosage du platine. — Pris matière............ $0^{gr}.189$
Trouvé platine.......... $0^{gr}.063$
d'où Pt = 33.3 pour 100.

Dosage du chlore. — Pris matière.............. $0^{gr}.248$
Trouvé AgCl............. $0^{gr}.063$
ce qui donne chlore $0^{gr}.0156$, d'où Cl = 6.2.

Combustion. — Pris matière.................... $0^{gr}.275$
Trouvé CO^2.................... $0^{gr}.421$
et H^2O....... $0.^{gr}116$, ce qui donne :
Carbone......... $0^{gr}.1148$, d'où C = 41.7
Hydrogène....... $0^{gr}.0120$, — H = 4.7

Dosage du phosphore. — Pris matière.......... $0^{gr}.311$
Trouvé pyrophosphate, $0^{gr}.0525$
ce qui donne phosphore $0^{gr}.0145$, d'où Ph = 4.6.

Dosage de l'azote. — Pris matière............. $0^{gr}.2875$
Azote dégagé............ $16^{cc}.4$
à 18 degrés et H = 762 millimètres, savoir :
$15^{cc}.11$ à 0 degrés et 760 millimètres, ce qui donne azote $0^{gr}.0189$, d'où Az = 6.6.

Désirant nous assurer que nous avions un composé défini, nous avons préparé une nouvelle quantité de produit en opérant comme il est dit plus haut ; l'ayant alors analysé, nous avons obtenu les nombres suivants :

1er *Dosage du platine.* — Pris matière.......... $0^{gr}.204$
Trouvé platine.... ... $0^{gr}.066$
d'où Pt = 32.3.

2e *Dosage du platine.* — Pris matière.......... $0^{gr}.287$
Trouvé platine....... $0^{gr}.0935$
d'où Pt = 32.57.

1er *Dosage du chlore.* — Pris matière........... $0^{gr}.201$
Trouvé AgCl........... $0^{gr}.046$
ce qui donne chlore $0^{gr}.01138$, d'où Cl = 5.66.

2e *Dosage du chlore.* — Pris matière........... $0^{gr}.303$
Trouvé AgCl. .... $0^{gr}.0695$
ce qui donne chlore $0^{gr}.0172$, d'où Cl = 5.67.

Combustion. — Pris matière.................... $0^{gr}.218$
Trouvé CO^2.................. $0^{gr}.330$
et H^2O....... 0.086, ce qui donne :
Carbone......... $0^{gr}.0899$, d'où C = 41.2
Hydrogène....... $0^{gr}.0095$, — H = 4.3

Dosage du phosphore. — Pris matière.......... $0^{gr}.401$
Trouvé pyrophosphate. $0^{gr}.072$
ce qui donne phosphore $0^{gr}.020$, d'où Ph = 4.7.

Dosage d'azote. — Pris matière................ $0^{gr}.359$
Azote dégagé............... $20^{cc}.5$
à 16 degrés et H = 759 millimètres, ce qui donne :
$18^{cc}.9$ à 0 degré et 760 millimètres, d'où azote $0^{gr}.0237$ et Az = 6.6.

Ces nombres coïncident exactement avec ceux que l'on peut calculer par la formule :

$$Ph(AzH^8C^7)^3 . PtCl(OH).$$

On a, en effet :

	I	II	III	Calculé.
Pt............	33.3	32.3	32.57	32.9
Cl............	6.2	5.67	5.66	6.0
C............	41.7	....	41.2	41.2
H............	4.67	....	4.3	4.1
Az............	6.6	....	6.6	7.0
Ph............	4.6	....	4.7	5.1

Comparaison entre l'action de l'eau sur $Ph(AzH^8C^7)^3 . AzH^9C^7 . PtCl^2$ et celle de la potasse sur le composé $Ph(C^2H^5O)^3 . AzH^9C^7 . PtCl^2$.

L'étude de ces deux réactions nous sera de quelque utilité pour interpréter et justifier la formule précédente.

Lorsque l'on traite par la potasse en solution alcoolique le produit de la réaction de la

toluidine et de l'éther éthylphosphoplatineux, on obtient du chlorure de potassium et un nouveau produit incolore, moins soluble que le premier dans l'alcool, insoluble dans l'eau. On a :

$$Ph(C^2H^5O)^3.C^7H^9Az.PtCl^2 + 2KOH = 2ClK + Ph(C^2H^5O)^3.C^7H^9Az.Pt(OH)^2 \quad (6)$$

Cette réaction est parallèle, vu l'affinité du potassium pour le chlore à celle du nitrate d'argent et de l'éther éthylphosphoplatineux :

$$Ph(C^2H^5O)^3.PtCl^2 + 2AgAzO^3 = 2AgCl + Ph(C^2H^5O)^3.Pt(AzO^3)^2.$$

Mais si l'on se reporte précisément à cette double décomposition par le nitrate d'argent dont nous avons parlé déjà, nous savons qu'un atome de chlore se montre beaucoup plus fixe que l'autre; il est donc naturel de penser que par une ébullition prolongée l'eau puisse faire la double décomposition avec 1 atome de chlore, mais non avec l'autre. Nous aurons dans cette hypothèse :

$$Ph(AzH^8C^7)^3.AzH^9C^7.PtCl^2 + H^2O = HCl + Ph(AzH^8C^7)^3.AzH^8C^7.PtClOH.$$

Les eaux de lavage permettant de constater la présence du chlorhydrate de toluidine, il est bien évident que l'acide chlorhydrique mis en liberté réagit sur

$$Ph(AzH^8C^7)^3.AzH^9C^7.PtCl(OH)$$

pour enlever le groupe AzH^9C^7, ce qui n'aurait pas eu lieu si l'on avait été en présence de potasse comme dans (6). L'équation sera :

$$Ph(AzH^8C^7)^3.AzH^8C^7.PtCl^2 + H^2O = AzH^8C^7HCl + Ph(AzH^8C^7)^3.PtClOH \quad (7)$$

On voit par là que (6) et (7) sont deux réactions parallèles, ainsi que les composés qui en dérivent, bien que le groupe C^7H^8Az existe dans l'un et ait disparu dans le second. Nous devons donc considérer le corps précédemment obtenu et représenté par :

$$Ph(AzH^8C^7)^3.PtCl.(OH)$$

comme correspondant à celui que M. Schützenberger a décrit et auquel il avait donné la formule :

$$Ph(C^2H^5O)^3.C^7H^9Az.Pt(OH)^2$$

ACTION DE L'ANILINE SUR LE CHLORURE PHOSPHOPLATINEUX

L'aniline réagit sur le chlorure phosphoplatineux comme la toluidine, et donne des produits analogues. Le premier s'obtient en versant une solution d'aniline dans la benzine sur

du chlorure phosphoplatineux également dissous. Le chlorhydrate d'aniline se précipite. En évaporant la benzine au bain-marie, on obtient le composé platinique cherché.

Analyses du dérivé $HCl . \left(Ph(AzH^6C^6)^3 . AzH^7C^6 . PtCl^2\right)''$.

Dosage du platine. — Pris matière.......... $0^{gr}.357$
Trouvé platine.......... $0^{gr}.107$
d'où Pt = 30.0 pour 100.

Dosage du chlore. — Prix matière.......... $0^{gr}.300$
Trouvé AgCl.......... $0^{gr}.176$
ce qui donne chlore $0^{gr}.0435$, d'où Cl = 14.5.

Combustion. — Pris matière.......... $0^{gr}.417$
Trouvé CO^2.......... $0^{gr}.626$
et H^2O....... $0^{gr}.150$, ce qui donne :
Carbone......... $0^{gr}.1707$, d'où C = 40.9
Hydrogène....... $0^{gr}.0166$, — H = 4.0

Dosage d'azote. — Pris matière.......... $0^{gr}.380$
Azote dégagé.......... 25^{cc}.
à 16 degrés et H = 761 millimètres, savoir :
$22^{cc}.4$ à 0 degré et 760 millimètres, ce qui donne azote $0^{gr}.028$, d'où Az = 7.8.

Dosage du phosphore. — Pris matière.......... $0^{gr}.510$
Trouvé pyrophosphate. $0^{gr}.091$
ce qui donne phosphore $0^{gr}.025$, d'où Ph = 4.9.

En comparant ces nombres à ceux que l'on peut calculer par la formule précédente, on voit que l'on doit faire les mêmes remarques que pour le dérivé obtenu avec la toluidine. On a, en effet :

	Calculé.	Trouvé.
Pt............	29.1	30.0
Ph............	4.5	4.9
Cl............	15.7	14.5
C............	42.5	40.9
H............	3.5	4.0
Az............	8.2	7.8

Si l'on reprend par l'eau ce dernier composé, après l'avoir précipité de sa solution alcoolique, qu'on fasse bouillir jusqu'à ce que la décomposition soit complète, on obtient le second produit de la phénylamine, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau. Il répond à la formule.

$$Ph(AzH^6C^6)^3PtCl.OH.$$

Analyses du dérivé $Ph(AzH^6C^6)^3PtCl.OH$.

1er *Dosage du platine.* — Pris matière......... 0^{gr}.2375
Trouvé platine....... 0^{gr}.0825
d'où Pt = 34.7.

2e *Dosage du platine.* — Pris matière......... 0^{gr}.267
Trouvé platine........ 0^{gr}.0945
d'où Pt = 35.3.

Dosage du chlore. — Pris matière............. 0^{gr}.303
Trouvé AgCl............ 0^{gr}.078
ce qui donne chlore 0^{gr}.0193, d'où Cl = 6.3.

Combustion. — Pris matière................... 0^{gr}.3965
Trouvé CO^2.................. 0^{gr}.555
et H^2O....... 0^{gr}.1545, ce qui donne :
Carbone......... 0^{gr}.151, d'où C = 38.16
Hydrogène....... 0^{gr}.017, — H = 4.3

Dosage d'azote. — Pris matière............... 0^{gr}.4035
Azote dégagé.............. 24^{cc}.5
à 15 degrés et H = 763 millimètres, savoir :
22^{cc}.9 à 0 degré et 760 millimètres, ce qui donne azote 0^{gr}.0288, d'où Az = 7.1.

En préparant une seconde fois le même produit et l'analysant de nouveau, on a :

1er *Dosage du platine.* — Pris matière.......... 0^{gr}.252
Trouvé platine........ 0^{gr}.091
d'où Pt = 36.11.

2e *Dosage du platine.* — Pris matière.......... 0^{gr}.210
Trouvé platine........ 0^{gr}.075
d'où Pt = 35.7.

Dosage du chlore. — Pris matière.............. 0^{gr}.314
Trouvé AgCl............ 0^{gr}.086
ce qui donne chlore 0^{gr}.02127, d'où Cl = 6.7.

Combustion. — Pris matière................... 0^{gr}.445
Trouvé CO^2.................. 0^{gr}.644
et H^2O....... 0^{gr}.1685, ce qui donne :
Carbone......... 0^{gr}.1756, d'où C = 39.4
Hydrogène....... 0^{gr}.0187, — H = 4.2

Dosage du phosphore. — Pris matière.......... 0^{gr}.464
Trouvé pyrophosphate. 0^{gr}.088
ce qui donne phosphore 0^{gr}.02435, d'où Ph = 5.2.

Comparons ces nombres à ceux que l'on peut calculer par la formule :

$$Ph(AzH^6C^6)^3PtCl.OH$$

et nous aurons le tableau suivant :

	I	II	III	IV	Calculé.
Pt.............	34.7	35.3	36.1	35.7	35.36
Cl.............	6.3	....	....	6.7	6.36
C...	38.2	....	....	39.4	38.7
H.............	4.3	....	....	4.2	3.5
Ph............	....	....	....	5.2	5.5
Az	7.1	....	....	....	7.5

ACTION DE LA MÉTHYLAMINE ET DE L'ÉTHYLAMINE SUR LE CHLORURE PHOSPHOPLATINEUX

On a fait passer un courant de l'un et de l'autre de ces alcaloïdes dans une solution benzinique de chlorure phosphoplatineux. Il se précipite un composé jaune, insoluble dans la benzine, soluble dans l'alcool, soluble dans l'eau. L'analyse du composé de l'éthylamine a seule été faite. Les résultats obtenus ont donné des nombres trop faibles pour le carbone, comme si le bromhydrate d'éthylamine qui a servi à la préparation du gaz eût encore été mélangé de bromure d'ammonium.

La préparation de ces corps est donc à refaire.

II

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LE CHLORURE PHOSPHOPLATINIQUE

On fait passer jusqu'à saturation un courant de gaz ammoniac bien desséché dans une solution benzinique de chlorure phosphoplatinique. L'ammoniaque est absorbée avec une grande énergie et élévation de température. En même temps, il se précipite une masse blanchâtre qui, débarrassée par expression de l'excès de benzine et placée sous le vide de la machine pneumatique, au-dessus d'acide sulfurique, jusqu'à ce que toute trace de benzine ait disparu, a donné à l'analyse les nombres suivants :

Dosage du platine. — Pris matière............ $0^{gr}.321$
Trouvé platine.......... $0^{gr}.0835$
d'où Pt = 26.04 pour 100.

Dosage du chlore. — Pris matière............ $0^{gr}.435$
Trouvé AgCl............ $0^{gr}.631$
ce qui donne chlore $0^{gr}.156$, d'où Cl = 35.8.

Dosage d'azote. — Pris matière.............. $0^{gr}.1955$
Azote dégagé.............. 41^{cc}
à 17 degrés et H = 755, ce qui donne :
azote $0^{gr}.04735$, d'où Az = 24.2.

Combustion. — Pris matière.................. $0^{gr}.495$
Trouvé H^2O.................. $0^{gr}.272$
ce qui donne hydrogène $0^{gr}.030$, d'où H = 6.1.

Le même produit, préparé une seconde fois, a été de nouveau analysé ; on a eu :

Dosage du platine. — Pris matière............ $0^{gr}.413$
Trouvé platine...... .... $0^{gr}.1035$
d'où Pt = 25.06.

Dosage du chlore. — Pris matière.............. $0^{gr}.304$
Trouvé AgCl............ $0^{gr}.540$
ce qui donne chlore $0^{gr}.1336$, d'où Cl = 36.7.

Dosage du phosphore. — Pris matière.......... $0^{gr}.237$
Trouvé pyrophosphate. $0^{gr}.062$
ce qui donne phosphore $0^{gr}.017$, d'où Ph = 7.2.

Si l'on compare ces nombres à ceux que l'on peut calculer par la formule :

$$Ph^2(AzH^2)^6PtAz^2H^4 2HCl + 6AzH^4Cl,$$

on voit qu'il y a identité parfaite.

On a, en effet :

	I	II	Calculé.
Pt.............	26.0	25.1	25.27
Cl.............	35.8	36.7	36.34
Az.............	24.2	....	25.08
H..............	6.1	....	5.37
Ph.............	....	7.2	7.9

Comparaison du composé $Ph^2(AzH^2)^6PtAz^2H^4 2HCl + 6AzH^4Cl$ au dérivé ammoniacal de l'éther méthylphosphoplatinique.

L'éther méthylphosphoplatinique :

$$Ph^2(CH^3O)^6PtCl^2$$

se dissout dans l'ammoniaque caustique. La solution évaporée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique laisse une masse cristalline blanche qui répond à la formule :

$$Ph^2(CH^3O)^6PtAz^2H^4 2HCl.$$

Si nous admettons que, dans la réaction de l'ammoniaque sur le chlorure phosphoplatinique, on obtienne d'abord le composé :

$$Ph^2(AzH^2)^6PtCl^2,$$

il est évident que l'excès d'ammoniaque réagira sur ce corps comme sur l'éther phosphoplatinique pour donner le produit :

$$Ph^2(AzH^2)^6PtAz^2H^4 2HCl,$$

on devra donc avoir :

$$PhCl^3PtCl^2 + 14AzH^3 = Ph^2(AzH^2)^6PtAz^2H^4 3HCl + 6AzH^4Cl.$$

En retranchant $6AzH^4Cl$ correspondant aux 6 de chlore qui se trouvent en plus dans le chlorure que dans l'éther phosphoplatinique, on doit arriver à un composé analogue au dérivé ammoniacal de cet éther, c'est-à-dire à :

$$Ph^2(AzH^2)^6PtAz^2H^4 2HCl$$

qu'on peut regarder comme l'homologue de :

$$Ph^2(CH^3O)^6PtAz^2H^4 2HCl.$$

ACTION DE LA TOLUIDINE SUR LE CHLORURE PHOSPHOPLATINIQUE

On fait dissoudre 10 grammes de chlorure phosphoplatinique dans de la benzine. A cette solution on ajoute peu à peu une solution benzinique de 22 grammes de toluidine. Ces quantités correspondent à 1 molécule de chlorure phosphoplatinique et à 12 de toluidine. On admettait donc que la réaction devait se passer d'après l'équation :

$$(PhCl^3)^2PtCl^2 + 12AzH^9C^7 = Ph^2(AzH^8C^7)^6PtCl^2 + 6AzH^9C^7.HCl. \quad (8)$$

Le composé :

$$Ph^2(AzH^8C^7)^6PtCl^2$$

étant saturé, il n'était pas probable qu'une molécule de toluidine pût s'y ajouter pour donner le produit :

$$Ph^2(AzH^8C^7)^6.AzH^9C^7.PtCl^2$$

qui aurait été l'analogue de celui qu'on obtient avec le chlorure phosphoplatineux. Dans la réaction précédente, le chlorhydrate de toluidine se précipite, tandis que le composé platinique reste soluble dans la benzine.

On évapore au bain-marie à siccité la solution platinique. L'analyse du composé que l'on obtient ainsi n'a pas été faite. Aussi ne pouvons-nous dire s'il répond à la formule :

$$Ph^2(AzH^8C^7)^6PtCl^2,$$

ou bien si nous nous trouvons en présence d'un chlorhydrate, comme dans le cas du chlorure phosphoplatineux, auquel cas la réaction se serait passée d'après l'équation :

$$PhCl^6PtCl^2 + 12AzH^9C^7 = \left(Ph^2(AzH^8C^7)^6.AzH^9C^7.PtCl^2\right)''HCl + 5AzH^9C^7.HCl \quad (9).$$

Quoi qu'il en soit, le composé étant repris par l'alcool bouillant, est précipité par l'eau. On peut alors constater qu'une certaine quantité de toluidine est mise en liberté ; aussi, pour purifier le produit, on le lave à l'eau chargée d'acide chlorhydrique. Reprenant de nouveau par l'alcool, puis précipitant par l'eau, on a enfin un produit pur qui, desséché et soumis à l'analyse, conduit à la formule :

$$Ph^2O(AzH^8C^7)^4PtClOH.$$

Dans l'hypothèse où la réaction se serait passée suivant (9), la mise en liberté de toluidine s'expliquerait difficilement ; en admettant au contraire la formule (8), on aura :

$$1^\circ \quad Ph^2(AzH^8C^7)^6PtCl^2 + H^2O = Ph^2(AzH^8C^7)^6PtClOH + HCl$$

$$2^\circ \quad Ph^2(AzH^8C^7)^6PtClOH + H^2O = Ph^2O(AzH^8C^7)^4PtClOH + 2AzH^9C^7.$$

La facilité avec laquelle le produit :

$$Ph^2(AzH^8C^7)^6PtCl^2$$

se transformerait en :

$$Ph^2O(AzH^8C^7)^4PtCl.OH$$

ne saurait nous étonner. Si nous nous reportons aux éthers phosphoplatiniques, tels qu'ils ont été décrits par M. Schützenberger, nous observons une décomposition semblable.

Ainsi l'acide phosphoplatinique :

$$Ph^2(OH)^6PtCl^2$$

que l'on obtient par l'action ménagée de l'eau sur le chlorure phosphoplatinique, se transforme par la moindre élévation de température dans le composé :

$$Ph^2O.(OH)^5PtCl$$

avec dégagement de HCl. L'acide :

$$Ph^2O(OH)^5PtCl$$

chauffé vers 150 degrés perd de l'eau et se convertit en un corps qui diffère du précédent par H^2O en moins :

$$Ph^2O(HO)^5PtCl - H^2O = Ph^2O^2(OH)^3PtCl.$$

Ici, de même, le composé intermédiaire :

$$Ph^2(AzH^8C^7)^6PtClOH$$

sous l'influence d'une ébullition prolongée avec de l'eau, perdrait de la toluidine, et se convertirait dans le produit :

$$Ph^2O(AzH^8C^7)^4PtClOH$$

dont voici les analyses :

Dosage du platine. — Pris matière............ $0^{gr}.230$
Trouvé platine.......... $0^{gr}.062$
d'où Pt = 26.9 pour 100.

Dosage du chlore. — Pris matière............ $0^{gr}.290$
Trouvé AgCl............ $0^{gr}.055$
ce qui donne chlore $0^{gr}.0136$, d'où Cl = 4.7.

Dosage d'azote. — Pris matière............... $0^{gr}.340$
Azote dégagé.............. $20^{cc}.5$
à 18 degrés et H = 756 millimètres, savoir :
$18^{cc}.74$ à 0 degré et 760 millimètres, ce qui donne azote $0^{gr}.0235$, d'où Az = 6.9.

Combustion. — Pris matière.................. $0^{gr}.280$
Trouvé CO^2.................. $0^{gr}.455$
et H^2O...... $0^{gr}.125$, ce qui donne :
Carbone......... $0^{gr}.124$, d'où C = 44.3
Hydrogène...... $0^{gr}.0138$, — H = 4.9

Dosage du phosphore. — Pris matière.......... $0^{gr}.350$
Trouvé pyrophosphate. $0^{gr}.098$
ce qui donne phosphore $0^{gr}.027$, d'où Ph = 7.7.

En comparant ces nombres à ceux que l'on peut calculer par la formule :

$$Ph^2O(AzH^8C^7)^4PtClOH,$$

on a le tableau suivant :

		Calculé.
Pt	26.9	26.2
Cl	4.7	4.7
C	44.3	44.7
H	4.9	4.4
Az	6.9	7.4
Ph	7.7	8.2

ACTION DE L'ANILINE SUR LE CHLORURE PHOSPHOPLATINIQUE

On opère comme avec la toluidine. En faisant dissoudre 1 équivalent de chlorure dans la benzine, ajoutant 12 équivalents d'aniline, il se précipite du chlorhydrate d'aniline. On évapore la solution platinique, puis, reprenant le résidu par l'alcool bouillant, on précipite par l'eau. On fait bouillir pendant quelque temps pour que la décomposition soit complète. Il se sépare de l'aniline qui souille le produit; on le purifie alors en le lavant avec de l'eau acidulée (HCl). Lorsqu'il est parfaitement sec, il est analysé et conduit à la formule :

$$Ph^2O(AzHC^6H^5)^4.PtClOH.$$

Voici les analyses :

1er *Dosage du platine.* — Pris matière.......... 0gr.203
Trouvé platine........ 0gr.055
d'où Pt = 27.1 pour 100.

2e *Dosage du platine.* — Pris matière.......... 0gr.2065
Trouvé platine........ 0gr.058
d'où Pt = 28.0.

Dosage du chlore. — Pris matière............ 0gr.300
Trouvé AgCl............ 0gr.060
ce qui donne chlore 0gr.0148, d'où Cl = 4.9.

Combustion. — Pris matière.................... 0gr.281
Trouvé CO^2.................... 0gr.466
et H^2O....... 0gr.107, ce qui donne :
Carbone......... 0gr.1155, d'où C = 41.1
Hydrogène....... 0gr.0119, — H = 4.2

Dosage d'azote. — Pris matière.............. $0^{gr}.242$
Trouvé azote.............. 16^{cc}
à 18 degrés et H = 759 millimètres, savoir :
$14^{cc}.6$ à 0 degré et 760 millimètres, ce qui donne azote $0^{gr}.018$, d'où Az = 7.5.

Dosage du phosphore. — Pris matière.......... $0^{gr}.320$
Trouvé pyrophosphate. $0^{gr}.057$
ce qui donne phosphore $0^{gr}.0267$, d'où Ph = 8.3.

La comparaison de ces nombres avec ceux calculés par la formule :

$$Ph^2O(AzHC^6H^5)^4PtCl.OH,$$

montre l'accord le plus satisfaisant ; on a, en effet :

	I	II	Calculé.
Pt............	27.1	28.0	28.3
Cl............	4.9	....	5.1
C.............	41.1	....	41.4
H.............	4.2	....	3.6
Az............	7.5	....	8.0
Ph............	8.3	....	8.9

En résumé, les composés obtenus avec le chlorure phosphoplatinique sont les suivants :

$$Ph^2(AzH^2)^3PtAz^2H^4.2HCl + 6AzH^4Cl$$

$$Ph^2O(AzH^8C^7)^4PtClOH$$

$$Ph^2O(AzH^6C^6)^4PtClOH.$$

Il eût été intéressant de pouvoir comparer les deux derniers produits à ceux que l'on aurait obtenus en faisant réagir l'aniline et la toluidine sur les éthers phosphoplatiniques. Mais ces corps n'ont pas été préparés.

CONCLUSIONS

Nous avons ajouté un chapitre, bien incomplet il est vrai, à l'étude des chlorures phosphoplatineux et phosphoplatinique, découverts par M. Schützenberger. Nous nous sommes trouvé tout d'abord en présence de corps difficiles à obtenir purs, incristallisables pour la plupart. Les premières analyses de platine nous montraient d'un autre côté que, même dans l'hypothèse d'un seul atome de ce métal, le poids moléculaire du composé correspondant se trouvait très-élevé.

Les seules ressources de l'analyse devenaient alors impuissantes à déterminer la formule cherchée. Comme exemple, reportons-nous à l'action de l'ammoniaque sur le chlorure phosphoplatineux, nous arrivons à un produit que nous avons représenté par la formule :

(1) $Ph(AzH^2)^3PtAz^2H^4 2HCl + 3AzH^4Cl$...... poids moléculaire 542, $H^{24} = 24$

Si nous avions admis celle-ci :

(2) $Ph(AzH^2)^3PtCl . AzH^2 + 4AzH^4Cl$........ poids moléculaire 546, $H^{28} = 28$,

il est évident que les nombres calculés suivant l'une ou l'autre auraient aussi bien concordé avec ceux de l'analyse. On peut même dire que ceux déterminés par la formule (2) auraient été relativement plus exacts, puisque, le poids moléculaire ne changeant sensiblement pas, l'hydrogène se trouve plus fort.

Il devenait donc indispensable de formuler les réactions parallèlement à celles présentées antérieurement par M. Schützenberger, dans l'obtention de ses éthers et de leurs dérivés ammoniacaux.

Ainsi, pour en revenir à l'exemple ci-dessus indiqué, l'action de l'ammoniaque sur les éthers phosphoplatineux donne des produits cristallisés, solubles dans l'eau, que l'on doit regarder comme des dichlorhydrates de diamides

$$Ph(R'O)^3Pt . Az^2H^4.$$

Le dérivé que nous obtenions avec l'ammoniaque et le chlorure phosphoplatineux étant soluble dans l'eau et pouvant répondre aussi au dichlorhydrate d'une diamine, nous avons admis cette constitution.

La formule (2), outre qu'elle s'en éloigne, nous indique un corps qui devrait être insoluble dans l'eau. Cette insolubilité est, en effet, une propriété générale des éthers phosphoplatineux et phosphoplatiniques qui renferment encore Cl^2 ou Cl, aussi bien que des composés que nous avons obtenus, tels que :

$$Ph(AzH^6C^6)^3PtClOH \quad \text{et} \quad Ph(AzH^8C^7)^3PtClOH.$$

Le doute n'était plus possible entre (1) et (2).

C'est en nous basant sur des considérations analogues que nous avons obtenu nos diverses formules.

D'après l'étude à laquelle nous nous sommes livré, nous avons pu constater la manière toute différente dont se comportent l'ammoniaque et les ammoniaques composées de la série aromatique.

Dans la première phase de la réaction, elles se conduisent toutes exactement comme les alcools avec les chlorures phosphoplatineux et phosphoplatinique, d'après les relations :

$$PhCl^3PtCl^2 + 3AzH^2R' = Ph(AzHR')^3PtCl^2 + 3HCl$$

$$(PhCl^3)^2PtCl + 6AzH^2R' = Ph^2(AzHR')^6PtCl^2 + 6HCl.$$

Mais lorsqu'un excès d'alcaloïde vient au contact de ces produits intermédiaires, les dérivés obtenus sont tout différents et comme constitution moléculaire et comme propriété chimique, suivant que l'ammoniaque, la méthylamine, l'éthylamine ont réagi, ou que l'on a fait intervenir l'aniline et la toluidine.

Dans le premier cas, on a toujours obtenu des dérivés insolubles dans la benzine, solubles dans l'eau, dans lesquels on a reconnu la présence du dichlorhydrate de la diamine

$$Ph^2(AzHR')^3Pt . Az^2H^2R'^2,$$

pour le chlorure phosphoplatineux ou dans le cas du chlorure phosphoplatinique de cette autre diamine :

$$Ph^2(AzHR')^6Pt . Az^2H^2R'^2.$$

Avec l'aniline et la toluidine, les composés solubles dans la benzine étaient insolubles dans l'eau. L'excès d'alcaloïde, jouant le rôle de radical diatomique, s'était ajouté à la molécule

$$Ph(AzHR)^3PtCl^2$$

pour la saturer, absolument comme l'oxyde de carbone, l'éthylène à l'éther phosphoplatineux.

Toujours les produits obtenus ont eu leurs correspondants dans les dérivés ammoniacaux, soit des éthers phosphoplatineux, soit des éthers phosphoplatiniques, ainsi que l'indique le tableau suivant :

COMPOSÉS OBTENUS

avec le chlorure phosphoplatineux.	*avec les éthers phosphoplatineux.*
$Ph(AzH^2)^3PtAz^2H^4 . 2HCl + 3AzH^4Cl$	$Ph(R'O)^3PtAz^2H^4 2HCl$
$\left(Ph(AzH^8C^7)^3 . AzH^9C^7 . PtCl^2\right)'' . HCl$	$Ph(R'O)^3 . AzH^9C^7 . PtCl^2$
$Ph(AzH^8C^7)^3 . PtCl(OH)$	$Ph(R'O)^3 . AzH^9C^7 . Pt(OH)^2$
$\left(Ph(AzH^6C^6)^3 . AzH^7C^6 . PtCl^2\right)'' . HCl$	»
$Ph(AzH^6C^6)^3 . PtCl(OH)$	»
avec le chlorure phosphoplatinique.	*avec les éthers phosphoplatiniques.*
$Ph^2(AzH^2)^6 . PtAz^2H^4 . 2HCl + 6AzH^4Cl$	$Ph^2(CH^3O)^3 . PtAz^2H^4 . 2HCl$
$Ph^2O . (AzH^8C^7)^4 . PtCl(OH)$	»
$Ph^2O . (AzH^6C^6)^4 . PtCl(OH)$	»

Qu'il me soit permis, en terminant, d'adresser à mon savant maître M. Schützenberger, dont tout le monde connaît le dévouement à ses élèves, l'expression de ma reconnaissance pour les conseils qu'il a bien voulu me donner pendant le temps que j'ai travaillé dans son laboratoire.

Vu : BERTHELOT.

Bon à imprimer :
CHATIN.

Vu et permis d'imprimer :
Le Vice-Recteur,
A. MOURIER.



64695 Paris. — Typographie de Vᵉˢ RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, n° 144.

